

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN LOW POLYMER

Publication number: JP9194400

Publication date: 1997-07-29

Inventor: ARAKI YOSHITAKE; NAKAMURA HIROFUMI; NANBA YOSHIKI; OKANO TAKESHI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- international: **B01J31/34; C07B61/00; C07C2/22; C07C2/26;**
C07C2/30; C07C2/32; C07C11/02; C07C11/107;
C07B61/00; B01J31/26; C07B61/00; C07C2/00;
C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00;
C07C11/02; B01J31/34; C07C2/22; C07C2/26;
C07C2/30; C07C2/32; C07C11/107

- European:

Application number: JP19960006831 19960118

Priority number(s): JP19960006831 19960118

[Report a data error here](#)

Abstract of JP9194400

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low polymer of an α-olefin such as 1-hexene in high catalytic activity, in high yield, in high selectivity and simply by producing a low polymer of an α-olefin such as ethylene by using specific chromium-based catalyst. **SOLUTION:** A low polymer of (B) an α-olefin is produced by using a chromium-based catalyst comprising (A) a chromium compound (A1), a nitrogen-containing compound (A2) such as an amine, an amide or an imide, an alkyl aluminum compound (A3) and a halogen-containing compound (A4) in the molar ratio of the components A1:A2:A3:A4 of 1:(0.1-10):(1-100):(0.1-20) and prepared by a process for bringing the component A1 into contact with the component A3 in a 10-50mol% solution of an α-olefin. The component A4 preferably contains an element of the group IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA or VB of the periodic table. The component A1 is brought into contact with the component A3 in an atmosphere under 10-50kg/cm² ethylene partial pressure.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194400

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 11/02	6958-4H	C 07 C 11/02		
B 01 J 31/34		B 01 J 31/34		Z
C 07 C 2/22	6958-4H	C 07 C 2/22		
2/26	6958-4H	2/26		
2/30	6958-4H	2/30		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O.L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-6831	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月18日	(72) 発明者	荒木 良剛 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島事業所内
		(72) 発明者	中村 宏文 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島事業所内
		(72) 発明者	羅波 美男 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化学 株式会社水島事業所内
		(74) 代理人	弁理士 長谷川 晓司 最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 クロム系触媒を用いて α -オレフィンを低重合する、特にエチレンから 1-ヘキセンを工業的有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒として、少なくとも (a) クロム化合物、(b) アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれた含窒素化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物、及び (d) ハロゲン含有化合物から調製され、且つ α -オレフィン濃度が 1.0~5.0 モル% の溶液中で (a) クロム化合物と (c) アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製された触媒を用いて低重合反応を行なう。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム系触媒を用いた α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物から調製され、且つ α -オレフィン濃度が10～50モル%の溶液中で(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製されたものを用いることを特徴とする方法。

【請求項2】 触媒調製に際しての、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物の使用比率が、モル比で、(a):(b):(c):(d)=1:0、1～10:1～100:0、1～20であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 クロム系触媒を用いた α -オレフィン低重合体の製造方法において、 α -オレフィン濃度が10～50モル%の液状反応媒体が収容されている反応槽域に、 α -オレフィン並びに(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物と、(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で供給して、 α -オレフィンの低重合反応を行なわせることを特徴とする方法。

【請求項4】 反応槽域に供給する(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物の供給比率が、モル比で、(a):(b):(c):(d)=1:0、1～10:1～100:0、1～20であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 (d)ハロゲン含有化合物が、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA及びVB族より成る群から選ばれる元素を含むことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 (a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる密閉気のエチレン分圧が、10～50k g/cm²であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものであり、特にエチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することが出来る、工業的に有利な α -オレフィン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の α -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物と有機アルミニウム化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、クロムを含むVI B族の遷移金属化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドから成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンとポリエチレンを得る方法が記載されている。また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビニル結合を有するクロム化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して、 α -オレフィンを三量化する方法が記載されている。更に、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ビロール類、金属アルキル化合物およびハライド源を共通の溶媒中に混合することにより得られた触媒を使用して、 α -オレフィンを低重合する方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘキセンと同時に生成するポリエチレンの量が多く、しかもポリエチレンの副生量を少なくしようとすると、触媒活性が低下するという問題がある。また、特開平3-128904号公報に記載された方法は、高分子量重合体の生成量は少ないが、触媒活性が十分でないという問題がある。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載された方法は、触媒の前調製工程及び触媒の単體工程を必要とし、操作が煩雑であることに加えて、全体の製造プロセスに要する建設費が高いという欠点がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、煩雑な操作なしで、高い触媒活性を発現させ、1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択性で製造することができる α -オレフィン低重合体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、(a)クロム化合物、(b)アミン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる1種以上の含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物、及び(d)ハロゲン含有化合物から調製され、且つ α -オレフィン濃度が10～50モル%の溶液中で(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを接触させる過程を経て調製された触媒を用いることにより、工業的有利に α -オレフィン低重合体を製造することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、クロム系触媒として、少なくとも、(a)クロム化合物、(b)アミ

ン、アミド及びイミドより成る群から選ばれる1種以上
の含窒素化合物、(c)アルキルアルミニウム化合物及び
(d)ハロゲン含有化合物から調製された触媒を使用
する。本発明で触媒調製に使用するクロム化合物は、一
般式 CrX_n で表される。但し、一般式中、Xは、任意の
有機若しくは無機の基又は陰性原子、nは1~6の整数を表し、そして、nが2以上の場合、Xは同一または
相互に異なっていてもよい。クロムの価数は1~6価であり、上記の式中のnとしては2以上が好ましい。

【0007】有機基としては、炭素数が通常1~30の各
種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カル
ボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケト
ナート基、 β -ケトカルボキシ基、 β -ケトエステル
基およびアミド基などが例示される。炭化水素基として
は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アル
キルアリール基、アラキル基、シクロペクタジエン基
など等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫
酸基などのクロム塗形成基が挙げられ、陰性原子として
は、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0008】この範囲に属する最もマイクロム化合物
は、クロムのアルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケ
トナート塩、 β -ケトエステルのアニオントの塩、また
は、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム
(IV)tert-ブチトキシド、クロム(III)アセチルア
セトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセト
ナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセト
ナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-
3,5-二ヘプタンジオナート)、C₆(PhCOCHC
OPh)₃。(但し、ここでPhはフェニル基を示す)、
クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテ
ート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム
(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテート、Cr
(CH₃COCHCOOCH₃)₃、塩化第一クロム、
塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨ
ウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロ
ム、フッ化第二クロム等が挙げられる。また、上記の
クロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用
することが出来る。電子供与体としては、塩素、酸素、リン
又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0009】塩素を含有する電子供与体としては、ニト
リル、アミン、アミド、ニトロ化合物等が挙げられ、具
体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジ
ン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、
アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジア
ミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメ
チルジシラザン、ビロリドン等が挙げられる。

【0010】酸素を含有する電子供与体としては、エス
テル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が
挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセ
テート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエ

テル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライ
ム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタ
ノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0011】リンを含有する電子供与体としては、ヘキ
サメチルフルオロアルアミド、ヘキサメチルフルオスフオ
ラストリアミド、トリエチルフルオスマイト、トリブチ
ルフルオスフィンオキシド、トリエチルフルオスフィン等が
例示される。また、硫黄を含有する電子供与体として
は、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチ
レンスルファン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が
例示される。

【0012】クロム化合物と電子供与体から成る錯体の
例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステ
ル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯
体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスファム錯体、チオ
エーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl₃·
3THF、CrCl₃·3dioxane、CrC
l₃·(CH₃CO₂n-C₄H₉)、CrCl₃·
(CH₃CO₂C₂H₅)、CrCl₃·3(i-C₃
H₇OH)、CrCl₃·3[CH₃(CH₂)₃CH
(C₂H₅)CH₂OH]、CrCl₃·3pyrid
ine、CrCl₃·2(i-C₃H₇NH₂)、[C
rCl₃·3CH₃CN]·CH₃CN、CrCl₃·
3PPPh₃、CrCl₂·2THF、CrCl₂·2P
yridine、CrCl₂·2[(C₂H₅)₂N
H]、CrCl₂·2CH₃CN、CrCl₂·2(P
(CH₃)₂Ph)]等が挙げられる。なお、上記において
THFはテトラヒドロフランを表わす。

【0013】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可
溶な化合物が好ましい。このようなクロム化合物として
は、クロムの β -ジケトナート塩、カルボン酸塩、 β -
ケトエステルのアニオントの塩、 β -ケトカルボン酸
塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、シ
クロペクタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等
が挙げられる。クロムのカルボニル錯体、カルベン錯
体、シクロペクタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニ
ル錯体の具体例としては、Cr(CO)₆、(C
₆H₅)₂Cr(CO)₄、(CO)₅Cr(=CCH₃
(OC₂H₅))、(CO)₅Cr(=CC₆H₅(OC
H₃))、C_pCrCl₂ (ここでC_pはシクロペク
タジエニル基を示す)、(C_p*CrCl₂H₃)₂ (こ
こでC_p*はペンタメチルシクロペクタジエニル基を示す)、(CH₃)₂CrCl₁等が挙げられる。

【0014】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に
担持して使用することも出来るが、担体に担持せざ
り、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ま
しい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述
する特定の方法で調製されるが、斯かる態様によれば、
クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活
性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させ

ずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量(担体と触媒成分の合計量)の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0015】本発明で触媒調製に際し、(b) 含窒素化合物として使用するアミンは、1級または2級アミンである。1級アミンとしては、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシリアルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシリアルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2-, 3-, 4-ジメチルピロール、3-, 4-ジメチルピロール、3-, 4-ジイソプロピロール、2-, 3-, 4-, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0016】また、アミドとしては、1級または2級アミンから誘導される金属アミドが挙げられ、例えば、上記の1級または2級アミンとI A族、II A族、III A族およびIV B族から選択される金属との反応により得られるアミドが挙げられる。このような金属アミドの具体例としては、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムインドリド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライド、カリウムビロリジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0017】上記のアミン、アミドのうちでは、2級アミン若しくは2級アミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特には、2級アミンとしては、ピロール、2-, 5-ジメチルピロール、3-, 4-ジメチルピロール、3-, 4-, 5-テトラクロロピロール、2-アシルピロールが、2級アミンから誘導される金属アミドとしては、アルミニウムピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド、ナトリウムピロライド、リチウムピロライド、カリウムピロライドが好適である。そして、ピロール類のうち、ピロール環に炭化水素基を有する誘導体が特に好ましい。触媒調製に際し (b) 含窒素化合物として使用する前記以外のアミド又はイミド化合物としては、下記一般式(1)～(3)で表される化合物などが挙げられる。

【0018】

【化1】

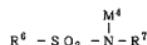
… (1)



… (2)



… (3)



【0019】一般式(1)中、M¹は、水素原子または周期律表のI A、II A、III A族から選ばれる金属元素であり、R¹は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシリル基(C=O)R³ (R³はR¹と同じ定義であり、R¹と異なるていてもよい)を表し、R¹とR²は環を形成してよい。

【0020】一般式(2)中、M²及びM³は、水素原子または周期律表のI A、II A、III A族から選ばれる金属元素であり、R⁴及びR⁵は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基、または、アシリル基(C=O)R³ (R³はR¹と同じ定義であり、R¹と異なるていてもよい)を表し、R¹とR²は環を形成してよい。

【0021】一般式(3)中、M⁴は、水素原子または周期律表のI A、II A、I B、III A族から選ばれる金属元素であり、R⁶は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷とR⁶は環を形成してよい。

素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁴とR⁵は環を形成していくてもよく、Aは不飽和結合を含んでいてもよいアルキレン基を表す。

【0021】一般式(3)中、M⁴は、水素原子または周期律表のI A、II A、I B、III A族から選ばれる金属元素であり、R⁶は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷は、水素原子、炭素数1～30のアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、または、ヘテロ元素を含んでいてもよいアリール基を表し、R⁷とR⁶は環を形成してよい。

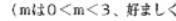
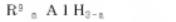
【0022】一般式(1)又は一般式(2)で表されるアミド類としては、例えば、アセトアミド、N-メチル

ヘキサンアミド、スクシンアミド、マレアミド、N-メチルベンズアミド、イミダゾール-2-カルボンアミド、ジ-2-テノイルアミン、 β -ラクタム、 δ -ラクタム、 ϵ -カプロラクタム、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。また、イミド類としては、例えば、1、2-シクロヘキサンジカルボキシミド、スクシンイミド、フタルイミド、マレイイミド、2、4-ビペリジントリオノン、ペルヒドロアゼン-2、1-O-ジオノン、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。

【0023】一般式(3)で示されるスルホンアミド類およびスルホニイミド類としては、例えば、ベンゼン



【0025】一般式(4)中、 R^{β} 及び R^{10} は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なる場合によく、Xはハログエン原子を表し、 $m=0 \leq m \leq 3$ 、 $t=0 \leq t \leq 3$ 、 $P=0 \leq P \leq 3$ 、 $q=0 \leq q \leq 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+t+p+q=3$ である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(5)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物



【0027】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらのうち、ポリマーの副生が多いと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。アルキルアルミニウム化合物は、2種以上の混合物であってもよく、例えばトリアルキルアルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウムとの混合物を用いることもできる。

【0028】本発明において、触媒調製に用いる(d)ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよいが、次のハロゲン含有化合物(1)~(4)が好ましい。ハロゲン含有化合物(1)は、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、及びVIB族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物である。具体的には、塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン、西塩化チタン、四塩化チタニアム、四塩化ハフニウム、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサクロロ

ルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-メチルトリフルオロメチルスルホンアミド、および、これらと周期律表のIA、IIA、IBまたはIIIA族の金属との塩が挙げられる。これらの一般式(1)~(3)で表わされるアミド又はイミド化合物のうちでは、一般式(1)中の R^{β} がアシル基C(=O)R⁸を表し、R¹とR²が環を形成しているイミド化合物が好ましい。本発明において、触媒調製に用いる(c)アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(4)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【0024】

【化2】

… (4)

物、一般式(6)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルコキシリアルキルアルミニウム化合物、一般式(8)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^{β} 、Xおよび R^{10} の定義は前記と同じである。

【0026】

【化3】

… (5)

$\text{R}^{\beta}_3 \text{A} \text{I} \text{X}_{3-n}$ … (6)

$\text{R}^{\beta}_3 \text{A} \text{I} (\text{OR}^{10})_{3-n}$ … (7)

(m=0 < m < 3, 好ましくは1, 5 < m < 3)

$\text{R}^{\beta}_3 \text{A} \text{I} \text{H}_{3-n}$ … (8)

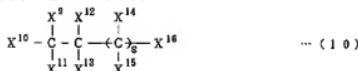
(m=0 < m < 3, 好ましくは1, 5 < m < 3)

ベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、トリチルクロリド、四塩化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリプチルスズクロリド、三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス、三塩化ホウ素、三塩化アルミニウム、四塩化炭素、プロモホルム、プロモベンゼン、ヨードメタン、四塩化ケイ素、ヘキサフルオロベンゼン、フッ化アルミニウム等が挙げられる。これらの中では、ハロゲン原子の数が多い化合物が好ましく、また、重合反応を行なう溶媒に可溶の化合物が好ましい。ハロゲン含有化合物(1)のハロゲンとしては、臭素または塩素、中でも活性、目的的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましく、特に好ましいハロゲン含有化合物(1)は、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、四塩化チタニアム、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズである。これらの2種以上の混合物を用いることも出来る。ハロゲン含有化合物(2)は、3個以上のハロゲン原子で置換された炭素数2以上の直鎖状炭化水素類である。ハロゲン含有化合物(2)における直鎖状炭化水素類としては、直鎖状飽和炭化水素類が好ましい。隣り合った2個の炭素に3個以上のハロゲン原子が置換した直鎖状炭化水素類が

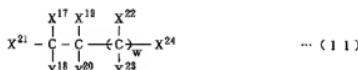
好ましく、一般式(9)、(10)、(11)で表わされる直鎖状のロダン化炭化水素類が特に好ましい。



【0030】一般式(9)中、 $X^1 \sim X^8$ は水素原子またはハロゲン原子を表し、 $X^1 \sim X^6$ のうち、少なくとも3個はハロゲン原子であり、 r は0~8である。



【0032】一般式(10)中、 $X^9 \sim X^{11}$ はハロゲン原子を表わし、 $X^{12} \sim X^{16}$ はハロゲン原子または水素原子であり、sは0～8である。



【0034】一般式(11)中、 $X^{17} \sim X^{24}$ はハロゲン原子を表わし、 $X^{25} \sim X^{29}$ はハロゲン原子または水素原子であり、wは0~8である。ハロゲン含有化合物

(2)におけるハロゲンとしては、塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ましく、そして、一般式(9)～(11)におけるr、sおよびwとしては、各々1～3が好ましい。一般式(9)～(11)で表される直鎖状ハロゲン化炭化水素類としては、具体的には、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、ベンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロブロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロブロパン、1, 1, 1-トリクロロブタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロベンゼン、1, 1, 2-テトラクロロベンゼン、1, 1, 1-トリプロモエタン、1, 1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン等が挙げられる。これらの中では、特に、1, 1, 1-トリクロロエタン、ベンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンが好適である。

【0035】ハロゲン含有化合物（2）の使用は、融媒活性および三量体化物の選択性を向上するだけでなく融媒の経時劣化を改善するという利点がある。ハロゲン含有化合物（3）はハロゲン化環状炭化水素である。環状炭化水素としては、環状炭化水素が好ましく、ハロゲン含有化合物（3）としては3個のハロゲン原子で置換された環状炭化水素が好ましい。そ

【0029】
【化4】

【0031】
【化5】

[0033]
[46]

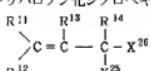
して、ハロゲン原子としては塩素または臭素、中でも活性、目的生成物の選択性等、総合的にみて塩素を用いるのが好ましい。

【0036】ハロゲン含有化合物（3）の具体例としては、1, 1, 2, 3-トリクロロシクロプロパン、1, 1, 2-トリクロロシクロプロパン、1, 1, 2-トリクロロシクロプロパン等のトリハロゲン化シクロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロシクロプロパン、1, 1, 2, 3-テトラクロロモシクロプロパン、1, 1, 2, 2-テトラクロロモシクロプロパン等のテトラハロゲン化シクロプロパン、ペンタクロロシクロプロパン、ベンタプロモシクロプロパン等のペンタハロゲン化シクロプロパン、ヘキサクロロシクロプロパン、ヘキサプロモシクロプロパン等のヘキサハロゲン化シクロプロパン、1, 2, 3-トリクロロシクロブタン、1, 1, 2-トリクロロシクロブタン、1, 1, 2-トリクロロモシクロブタン等のトリハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラクロロモシクロブタン等のテトラハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントクロロシクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロブタン、1, 1, 2, 3-テトラプロモシクロブタン等のテトラハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントクロロモシクロブタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントクロロモシクロブタン等のペンタハロゲン化シクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサ

クロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサ
クロロシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 4-ヘキサ
プロモシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサ
プロモシクロブタン等のヘキサハロゲン化シクロブタ
ン、ヘプタクロロシクロブタン、ヘプタプロモシクロブ
タン等のヘプタハロゲン化シクロブタン、オクタクロロ
シクロブタン、オクタプロモシクロブタン等のオクタハ
ロゲン化シクロブタン等が挙げられる。

【0037】また、1, 2-トリクロロシクロペン
タン、1, 1, 2-トリクロロシクロペンタン、1,
2, 3-トリプロモシクロペンタン、1, 1, 2-トリ
プロモシクロペンタン等のトリハロゲン化シクロペン
タン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロペンタン、
1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロペンタン、1,
2, 3, 4-テトラプロモシクロペンタン等のトリハロゲ
ン化シクロペンタン、1, 2, 3, 4-ペントタクロ
ロシクロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントタクロ
シクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3-ペントタクロシ
クロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントタクロシ
クロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントタクロシ
クロペンタン、1, 1, 2, 3, 4-ペントタクロシ
クロペンタン等のペントハロゲン化シクロペンタン、
1, 1, 2, 3, 4-ヘキサクロロシクロペンタン、
1, 1, 2, 3, 4-ヘキサプロモシクロペンタン等の
ヘキサハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2,
3, 4, 5-ヘプタクロロシクロペンタン、1, 1,
2, 2, 3, 4, 5-ヘプタプロモシクロペンタン等の
ヘプタハロゲン化シクロペンタン、1, 1, 2, 2,
3, 3, 4, 5-オクタクロロシクロペンタン、1,
1, 2, 2, 3, 3, 4, 5-オクタプロモシクロペ
ンタン等のオクタハロゲン化シクロペンタン、ノナクロ
ロシクロペンタン等のノナハロゲン化シクロペンタン、デ
カクロロシクロペンタン等のデカハロゲン化シクロペ
ンタン等が挙げられる。

【0038】更に、1, 2, 3-トリクロロシクロヘキ
サン、1, 1, 2-トリクロロシクロヘキサン、1,
2, 3-トリプロモシクロヘキサン、1, 1, 2-トリ
プロモシクロヘキサン等のトリハロゲン化シクロヘキ
サン等が挙げられる。



【0040】一般式(12)中、R¹¹～R¹⁴はR素又は
アルキル基を表わし、X²⁵は水素原子、アルキル基又は
ハロゲン原子を表わし、X²⁶はハロゲン原子を表わす。
また、ハロゲンとしては塩素又は臭素、中でも活性、目
的生成物の選択性等総合的にみて塩素を用いるのが好ま
しい。ハロゲン含有化合物(4)としては具体的には、
塩化アリル、3, 3-ジクロロ-1-ブロベン、3-ク

ノ、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロヘキサン、
1, 1, 2, 3-テトラクロロシクロヘキサン、1,
2, 3, 4-テトラプロモシクロヘキサン、1, 1,
2, 3-テトラプロモシクロヘキサン等のテトラハロゲ
ン化シクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペントタクロ
ロシクロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3-ペントタクロ
シクロヘキサン、1, 2, 3, 4, 5-ペントタクロモシ
クロヘキサン、1, 1, 2, 3, 4-ペントタクロモシ
クロヘキサン、1, 1, 2, 2, 3-ペントタクロモシ
クロヘキサン等のペントハロゲン化シクロヘキサン、
1, 2, 3, 4, 5-ヘキサクロロシクロヘキサン、1,
2, 3, 4, 5, 6-ヘキサプロモシクロヘキサン等の
ヘキサハロゲン化シクロヘキサン、1, 2, 3,
4, 5-ヘプタクロロシクロヘキサン、1, 1, 2,
2, 3, 4, 5, 6-ヘプタプロモシクロヘキサン等の
ヘプタハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2,
2, 3, 4, 5, 6-オクタクロロシクロヘキサン、
1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 6-オクタプロモシクロヘ
キサン等のオクタハロゲン化シクロヘキサン、1, 1,
2, 2, 3, 3, 4, 5, 6-ノナクロロシクロヘキ
サン等のノナハロゲン化シクロヘキサン、1, 1, 2,
2, 3, 3, 4, 4, 5, 6-デカクロロシクロヘキ
サン等のデカハロゲン化シクロヘキサン、ウンドカクロ
ロシクロヘキサン等のウンドカハロゲン化シクロヘキ
サン、デカクロロシクロヘキサン等のドカハロゲン化
シクロヘキサン等が挙げられる。上記の中では、特に
1, 2, 3-トリクロロシクロプロパン、ペントタクロ
ロシクロプロパン、1, 2, 3, 4-テトラクロロシクロ
ブタン、1, 2, 3, 4, 5-ペントタクロロシクロブ
タン、1, 2, 3, 4, 5-ヘキサクロロシクロヘ
キサンが好適である。ハロゲン含有化合物(3)の使用
は、触媒活性および三量体化物の選択率が著しく向上す
るだけでなく触媒の経時劣化を改善できるという利点が
ある。ハロゲン含有化合物(4)は、下記一般式(1
2)で表わされる。

【0039】

【化7】

… (12)

ロー-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、1
-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-2-ブテ
ン、3-クロロ-3-メチル-1-ブテン、3-クロロ
-1-ブテン、3, 3-ジクロロ-1-ブテン、4
-クロロ-2-ブテン、4, 4-ジクロロ-2-ブ
テン、1-クロロ-2-ブテン、1, 1-ジクロロ-
2-ブテン等が挙げられるが、塩化アリルが最も好ま

しい。

【0041】ハロゲン含有化合物(4)の使用は、触媒活性、三量体化物の選択率が著しく向上するだけではなく、ハロゲン原子当りの活性が高い為、使用的するハロゲン含有化合物の量が少量ですみ、また反応工程あるいは蒸留精製時に生成するハロゲン含有分解物が少量である為、得られた三量体化物を精製する際ハロゲン含有不純物を容易に分離でき目的生成物を高純度で回収することができるという利点がある。

【0042】また、本発明においては、ハロゲン含有化合物として、*t*-ブチルジメチルシリルトリフラート(*t*-BuMe₂SiOSO₂CF₃)、トリスベンタフルオロフェニルボロン(B(C₆F₅)₃)、トリフルオロメタヌルボン酸(C₆F₅SO₃H)、ヘキサフルオロイソプロパノール((CF₃)₂CHOH)等も好適に使用することが出来る。

【0043】本発明においては、上記の各触媒成分(a)～(d)から調製されたクロム系触媒を使用して液状反応媒体中でα-オレフィンの低重合を行なう。そして、(a)クロム化合物として例えば塩化第一クロムの様にハロゲンを含有するクロム化合物を使用する場合、当該クロム化合物は(d)ハロゲン含有化合物としても機能する。また、同様に、(c)アルキルアルミニウム化合物として例えばジアルキルアミンモノクロリドの様にハロゲンを含有するアルキルアルミニウム化合物を使用する場合、当該アルキルアルミニウム化合物は、(d)ハロゲン含有化合物としても機能する。

【0044】本発明において低重合反応に供する原料α-オレフィンとしては、炭素数が2～3の置換または非置換のα-オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクタン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンタン等が挙げられる。特に、原料α-オレフィンとしてエチレンが好適であり、本発明によりましてはシランからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択性で得ることが出来る。

【0045】本発明においては、反応溶媒としては、ブタン、ペンタン、3-メチルペンタン、ヘキサン、ヘプタン、2-メチルヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数1～20の鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。特に、溶媒としては、炭素数が4～7の鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの離解を抑制することが出来、更に、脂環式飽和炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0046】本発明においては、触媒調製に際し、

(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物とを、α-オレフィンを1.0～5.0モル%含む溶液中で接触させる。すなわち、(a)クロム化合物及び

(c)アルキルアルミニウム化合物のそれぞれは、

(b)アミン、アミド及びイミドから選ばれる含窒素化合物や(d)ハロゲン含有化合物と事前に接触させてもかまわないが、両者の接触はα-オレフィンを1.0～5.0モル%含む溶液中で行なうものとする。このようにして触媒を調製すると、触媒活性が著しく向上し、且つ、三量体化物の選択率が非常に高く、また得られるα-オレフィン低重合体の純度も極めて高いという利点がある。

【0047】本発明における触媒の調製法について更に詳細に説明すると、触媒は(a)～(d)の各成分を2.0～1.5°C、好ましくは5.0～1.0°Cで混合することにより調製されるが、予め調製して反応媒体に供給してもよく、また触媒調製に用いる(a)～(d)の各成分を反応媒体に供給して、その場で触媒を生成させてもよい。いずれの方法によるときも、触媒の調製は、

(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物が液中に初めて接触する様様でない、且つこの液中にオレフィンをその濃度が1.0～5.0モル%となるよう存在させる。この様様によれば高性能の触媒が生成する理由は、次のように推定される。即ち(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物との接触によりクロム化合物は還元されるが、還元生成物は極めて不安定であり、そのままでは容易に分解して触媒活性を失うか、ないしは活性の低い触媒しか与えない。しかし、オレフィンが過度にこれに配位すると還元生成物が過度に安定化されて、高活性の触媒を与えるようになると考えられる。従って還元反応が行なわれる液中のオレフィン濃度は、高過ぎても低過ぎても高活性の触媒を与えないものと推定される。液中のオレフィンの好適な濃度は2.0～4.0モル%である。液中に存在させるオレフィンは、通常は低重合反応に供するオレフィンと同一であるが、所望ならば他のオレフィンを用いることもできる。エチレンの低重合反応において、反応媒体で触媒を調製する場合のように、エチレンを含む液中で触媒調製を行なう場合には、雰囲気中のエチレン分圧を1.0～5.0 kPa/cm²、特に2.0～4.0 kPa/cm²とする、高性能の触媒を調製するのに有利である。

【0048】本発明における触媒調製の具体的態様を例示すると次の(1)～(9)が挙げられる。なお、触媒を予め調製して低重合反応媒体に供給する場合には、溶媒は通常は低重合反応に用いるものと同一であるが、所望ならば他のものを用いることもできる。また、これらの態様において、α-オレフィンは予め溶液中に含有させておいてもよく、また予め含有させておかない場合には、(a)クロム化合物と(c)アルキルアルミニウム化合物との反応が実質的に生起する時点で、溶媒中に所

定濃度の α -オレフィンが存在するように、 α -オレフィンの供給を行なうようにする。

【0049】(1) (b) 合成化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物及び(d) ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(a) クロム化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(2) (a) クロム化合物、(d) ハロゲン含有化合物及び(b) 合成化合物を含む溶液中に、(c) アルキルアルミニウム化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(3) (a) クロム化合物及び(d) ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(b) 合成化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(4) (c) アルキルアルミニウム化合物及び(d) ハロゲン含有化合物を含む溶液中に、(a) クロム化合物、(b) 合成化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(5) (a) クロム化合物及び(b) 合成化合物を含む溶液中に、(c) アルキルアルミニウム化合物。

(d) ハロゲン含有化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(6) (b) 合成化合物及び(c) アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、(a) クロム化合物、(d) ハロゲン含有化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(7) (c) アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に、(a) クロム化合物、(b) 合成化合物、(d) ハロゲン含有化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(8) (a) クロム化合物を含む溶液中に、(d) ハロゲン含有化合物、(b) 合成化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物及び α -オレフィンを導入する方法。

(9) (a) クロム化合物、(b) 合成化合物、(c) アルキルアルミニウム化合物、(d) ハロゲン含有化合物及び α -オレフィンをそれぞれ同時に独立に液中に導入する方法。

【0050】本発明における触媒調製の好ましい一態様では、少なくとも(c) アルキルアルミニウム化合物及び(d) ハロゲン含有化合物を含み、(a) クロム化合物を含まない溶液を、100°C以上に予備加熱したのち、残余の触媒成分及び α -オレフィンと接触させる。この態様により調製された触媒を用いると、低重合反応の選択率が改良される傾向にある。効果を奏す予備加熱の温度は100°C以上であるが、高温に過るとアルキルアルミニウム化合物などがメタル化する恐れがある。副反応の生起及び経済性を考慮すると、200°C以下の加熱に止めるべきである。好適な予備加熱温度は110~180°C、特に120~160°Cである。加熱時

間は加熱温度にも依存するが、通常5~120分、好ましくは30~90分である。予備加熱を行なう場合は、(d) ハロゲン含有化合物としては、周期律表のIIIA、IIIB、IVA、IVB、VA及びVB族から選ばれる元素を含むハロゲン含有化合物を用いるのが好ましい。

【0051】本発明においては前述の如く触媒は予め調製して反応系に供給してもよいが、触媒調製に用いる(a)~(d) の各成分を反応領域に供給して、そこで触媒を生成させるのが好ましい。特に連続反応、例えば搅拌槽に反応媒体、 α -オレフィン及び触媒成分を連続的に供給し、且つ生成した低重合体を含む反応生成液を連続的に搅拌槽から抜出す方式によるものが好ましい。 α -オレフィンと反応媒体の供給比は、反応媒体中のオレフィン濃度が前述の如く10~50モル%となるようとする。また α -オレフィンとしてエチレンを用いる場合には、前述の如く気相部のエチレン分圧は10~50 k g/cm²に制御するのが好ましい。反応時間(滞留時間)は10分~10時間、好ましくは30分~5時間である。また、触媒成分の供給量は、供給する溶媒1リットル当り、(a) クロム化合物は通常1×10⁻⁷~0.5モル、好ましくは5×10⁻⁷~0.2モル、(b) 合成化合物は通常1×10⁻⁷~0.1モル、好ましくは5×10⁻⁷~5×10⁻²モル、(c) アルキルアルミニウム化合物は1×10⁻⁷~7×10⁻²モル、好ましくは5×10⁻⁷~5×10⁻²モル、(d) ハロゲン含有化合物は通常1×10⁻⁷~0.1モル、好ましくは5×10⁻⁷~5×10⁻²モルである。最も好ましくは、(a) クロム化合物は1×10⁻⁶~5×10⁻²モル、(b) 合成化合物は1×10⁻⁶~1×10⁻²モル、(c) アルキルアルミニウム化合物は1×10⁻⁶~1×10⁻²モル、そして(d) ハロゲン含有化合物は1×10⁻⁶~1×10⁻²モルである。

【0052】予め触媒を調製して反応に供する場合も含めて、触媒調製に際しての各成分の使用モル比は、通常はa:b:c:d=1:0.1~100:0.1~50:0.1~100であるが、1:0.1~1~10:1~100:0.1~20が好ましい。特に好ましくは1:1~5:5~50:1~10である。このような比率で調製された触媒を用いると、例えばエチレンからヘキセンを90%以上の選択率で生成させ、且つ1-ヘキセンの選択率を99%以上にも高めることができる。

【0053】本発明方法による α -オレフィンの低重合反応は、回分式、半連続式又は連続式のいずれの方式によっても行なうことができるが、連続式が好ましい。反応温度は通常20~150°C。好ましくは50~100°Cである。また、反応器の気相部には0.1~1.5(容積)%の水素を存在させるのが好ましく、これにより装置を閉鎖させるような固体状のポリマーの副生を回避することができる。反応生成液からの α -オレフィン低重

合体の回収は、常法により行なうことができる。通常は先ず副生ポリマーを分離し、次いで蒸留して α -オレフィン低重合体を回収する。蒸留塔の塔底から排出される触媒を含む反応媒体は、所望ならば循環使用される。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

120°Cの乾燥器で加热乾燥した2Lのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窓を置換した。このオートクレーブには5kg/cm²G圧の破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。シクロヘキサン(730mL)、2、5ジメチルビロール(0.140mmol)のn-ヘプタン溶液、クロロホルム(1.1, 1m g, 0.093mmol)のn-ヘプタン溶液、およびトリエチアルミニウム(0.70mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブ胴側にこの順で仕込み、一方、触媒フィード管にはクロム(III)-2-エチルヘキサノエート(2.2, 5mg, 0.047mmol)のn-ヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全重量は20mLであった。

【0055】先ず、オートクレーブを80°Cに加熱し、次いで、80°Cでエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、クロム化合物がオートクレーブ胴側に導入され触媒調製が開始された。エチレンを全圧が35kg/cm²Gになるまで導入した。オートクレーブの液相中のエチレン濃度は35, 4モル%である。全圧を35kg/cm²Gに、反応温度

を80°Cに維持して0, 5時間経過後に反応液をサンプリングした。その後全圧が50kg/cm²Gになるまでエチレンを導入して、引き続き80°C, 50kg/cm²Gで反応を続行した。この条件で1, 5時間経過後、反応液をサンプリングして全圧50kg/cm²Gでの触媒効率を求めた。その結果、全圧50kg/cm²Gでの反応における触媒効率は、433087g- α -オレフィン/g-Crであった。

【0056】実施例2

エチレンを全圧35kg/cm²Gまで導入する代わりに全圧20kg/cm²Gまで導入した(液相中のエチレン濃度21, 5モル%)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm²Gでの反応における触媒効率は、433430g- α -オレフィン/g-Crであった。

【0057】比較例1

エチレンを全圧35kg/cm²Gまで導入する代わりに全圧1kg/cm²Gまで導入した(液相中のエチレン濃度1, 6モル%)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm²Gでの反応における触媒効率は246792g- α -オレフィン/g-Crと低効率となった。

【0058】比較例2

エチレンを全圧35kg/cm²Gまで導入する代わりに全圧60kg/cm²Gまで導入した(液相中のエチレン濃度5, 7モル%)こと以外は、実施例1と同様にして触媒調製及びエチレンの低重合を行った。全圧50kg/cm²Gでの反応における触媒効率は186210g- α -オレフィン/g-Crと低効率となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. [®]	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 2/32		6958-4H	C 07 C 2/32	
11/107		6958-4H	11/107	
// C 07 B 61/00	3 0 0		C 07 B 61/00	3 0 0

(72) 発明者 岡野 太志

岡山県倉敷市瀬通三丁目10番地 三菱化学
株式会社水島事業所内